

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-270946
(P2001-270946A)

(43)公開日 平成13年10月2日(2001.10.2)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 0 8 J 3/03	C E X	C 0 8 L 29/04	G 4 F 0 7 0
3/075	C E X	C 0 8 J 3/03	C E X 4 J 0 0 2
C 0 8 L 29/04			

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 12 頁)

(21)出願番号 特願2000-84451(P2000-84451)

(22)出願日 平成12年3月24日(2000.3.24)

(71)出願人 000233860

ハリマ化成株式会社

兵庫県加古川市野口町水足671番地の4

(72)発明者 畑 憲明

茨城県つくば市東光台5-9-3 ハリマ
化成株式会社筑波研究所内

(72)発明者 大迫 雄久

茨城県つくば市東光台5-9-3 ハリマ
化成株式会社筑波研究所内

(74)代理人 100088328

弁理士 金田 暢之 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 エチレン-ビニルアルコール共重合体の水性分散液とその調製方法

(57)【要約】

【課題】 重合体微粒子の析出形成を制御するため、容易に入手可能な薬剤・化合物を分散安定剤として共重合体溶液中に加えることによる、放置安定性に優れたエチレン-ビニルアルコール共重合体の水性分散液、その調製方法の提供。

【解決手段】 分散安定剤として、界面活性剤を添加するエチレン-ビニルアルコール共重合体の水性分散液であり、例えば、水-アルコール混合溶媒中に分散質共重合体を加熱溶解し、分散安定剤として、界面活性剤を添加後、冷却して、粒子径の均一な分散質微粒子を析出形成し、次いで、分散質微粒子の攪拌・分散をおこない、最後に、水-アルコール混合溶媒中のアルコールを減圧留去する一連の工程で調製される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレンービニルアルコール共重合体を水ーアルコール混合溶媒に加熱溶解し、前記溶液中に分散安定剤として界面活性剤を添加し、

その後、冷却により析出したエチレンービニルアルコール共重合体微粒子を攪拌により水ーアルコール混合溶媒中に分散し、

得られた分散液から前記混合溶媒中に含まれるアルコールを除去することによって得られる、主成分を水とする水性溶媒中にエチレンービニルアルコール共重合体微粒子を分散する水性分散液であることを特徴とするエチレンービニルアルコール共重合体の水性分散液。

【請求項2】 エチレンービニルアルコール共重合体の水ーアルコール溶液中に分散安定剤として前記界面活性剤を添加する際、前記溶液中において、エチレンービニルアルコール共重合体100重量部当たりの前記界面活性剤の添加量を0.5～20重量部の範囲に選択されていることを特徴とする請求項1に記載のエチレンービニルアルコール共重合体の水性分散液。

【請求項3】 分散安定剤として添加する前記界面活性剤は、陰イオン界面活性剤であることを特徴とする請求項1に記載のエチレンービニルアルコール共重合体の水性分散液。

【請求項4】 分散安定剤として添加する前記界面活性剤は、分子内にポリエチレンオキサイド構造を有することを特徴とする請求項1に記載のエチレンービニルアルコール共重合体の水性分散液。

【請求項5】 分散質のエチレンービニルアルコール共重合体微粒子を主成分が水である水性溶媒中に、分散安定剤として添加する界面活性剤とともに分散してなるエチレンービニルアルコール共重合体水性分散液の調製に際して、エチレンービニルアルコール共重合体を水ーアルコール混合溶媒を用いて、加熱して溶解させ、分散剤として界面活性剤を添加後、冷却してエチレンービニルアルコール共重合体の分散質微粒子を析出させたのち、攪拌により前記分散質微粒子を分散させ、次いで、前記混合溶媒に含まれるアルコールを減圧下留置することにより、分散液の溶媒を水性溶媒とすることを特徴とするエチレンービニルアルコール共重合体水性分散液の調製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、分散質として、エチレンービニルアルコール共重合体を水性溶媒中に分散してなる水性分散液、およびその調製方法に関する。より具体的には、水を主な成分とする水性溶媒中に、分散質のエチレンービニルアルコール共重合体に対し、その分散の放置安定性を高める分散安定剤を添加してなるエチレンービニルアルコール共重合体の水性分散液の調製方法に関する。

【0002】

【従来の技術】食品、医薬品、電子部品などの製品の包装では、これらの商品の品質・性能を保持する上で問題となる酸素または湿気の侵入を抑える目的で、バリアコーティング加工された材料が数多く使用されている。このバリアコーティング材料として、塩化ビニリデン共重合体は、酸素や水蒸気、その他のガスに対して良好なバリア性を有しており、数々の分野で大量に使用されている。しかしながら、塩化ビニリデン共重合体など塩素含有ポリマーは、焼却の際、燃焼温度・条件によって、ダイオキシン等の発生原因となることも多い。そのため、近年、塩化ビニリデン共重合体に代わる、ハロゲンを含まず、酸素や湿気に対するバリア特性を有する代替品の需要が高まっている。

【0003】塩化ビニリデン共重合体と同様に優れたガスバリア性を示し、またハロゲンを含まない樹脂として、ポリビニルアルコールがある。このポリビニルアルコールは、完全に乾燥した状態とすると、ガスバリア性、耐油性、透明性に優れている。ただし、その融点と分解点の温度差が小さく、熱熔融成形が困難であること、親水性が高いため、耐水性、耐湿性、耐ボイル性に乏しく、特に、高湿度下においては、そのガスバリア性や機械的性能などが低下するという、バリアコーティング材料への応用を進める上で大きな課題を有している。この課題は、ガスバリア性、耐油性は劣っているものの、熱熔融成形性に優れている低密度ポリエチレンの特徴を利用して、エチレンービニルアルコール共重合樹脂とすることで、低密度ポリエチレンとポリビニルアルコールの両ポリマーの持つ長所を損なうことなく、それぞれの欠点を克服するものとなった。

【0004】すなわち、エチレンービニルアルコール共重合樹脂は、酸素等に対する高いガスバリア性、保香性、耐油性、耐有機溶剤性、耐候性、透明性に優れ、また、押出成形性および熱成形性にも優れた材料となっており、包装材料およびプラスチック、金属、紙、木材等の表面へのコーティング材料として広く応用が進んでいる。特に、分子内に塩素を含まない点から環境対応型のガスバリア性樹脂として期待が一層高まっている。なかでも、食品、医薬品、電子部品など、酸素または湿気を嫌う製品の包装材料に対するガスバリア性コーティングへの利用に適している。

【0005】これまでも、エチレンービニルアルコール共重合体のコーティング膜を形成する方法として、その押出成形性および熱成形性を利用して、溶融押し出し、射出成形、フィルムラミネートなどの方法が広く用いられている。これらの方法で得られる膜は、比較的膜厚の厚いものであるが、利用分野をさらに拡大する上では、薄い皮膜を形成でき、複雑な形状のものに対しても容易に被膜を形成できる方法が望まれる。具体的には、エチレンービニルアルコール共重合体の溶液または分散液を

用いて、薄い皮膜を塗布形成する手法が注目されている。その際、塗布後、皮膜の乾燥形成において、有機溶媒の蒸散量を抑えることが、作業環境の改善、周囲環境への配慮などの観点から強く要請される。従って、難水溶性のエチレンービニルアルコール共重合体を、水を主成分とする水性溶媒中に均一に分散させた水性分散液を利用することの要請が特に強い。

【0006】エチレンービニルアルコール共重合体自体は、そのガスバリア性などの特性は、その高い結晶性と不可分なものである。しかしながら、この高い結晶性が災いして、均一な水性分散液を得ることは容易ではない。従来からも、このエチレンービニルアルコール共重合体の水性分散液の調製方法について、数多くの研究が行われ、幾つかの手法が提案されている。例えば、エチレンービニルアルコール共重合体を水とアルコールの混合溶剤に溶解したのち、界面活性剤を配合し、透析によりアルコールを除去する方法（特開昭54-78748号）、界面活性剤を加えて、エチレンービニルアルコール共重合体を水とアルコールの混合溶剤に溶解したのち、高速ミキサーなどにて強制高速撹拌しながらアルコールを除去する方法（特開昭54-101844号）、エチレンービニルアルコール共重合体にアルコール類と界面活性剤を加え溶解したものを析出剤中に分散させたのち、液のpHを酸性とし、凝集した粒子を一旦浮別後、中和により再分散させる方法（特開昭56-61430号）などである。

【0007】上記の公開特許公報に開示されている水性分散液の調製方法について、その実用性を詳細に検討したところ、下記するような課題を残すものである。特開昭54-78748号公報の方法は、アルコールの除去に透析法を用いるため、脱溶剤工程が煩雑であり、また、分散液中の共重合体濃度を上げると高粘度となり加工性、塗工性が低下する。特開昭54-101844号公報の方法では、得られた分散液の放置安定性が乏しく、また、高濃度化によって高粘度となり加工性、塗工性が低下する。特開昭56-61430号公報の方法では、一旦凝集・浮別する工程を含むなど、分散液調製の全工程が複雑であり、それに伴い、多種類の溶剤を使用するため、溶剤の回収、再使用に実用面での課題を有している。さらには、同じく、高濃度化によって高粘度となり加工性、塗工性が低下する。

【0008】さらには、水性分散液調製の主な障害である、エチレンービニルアルコール共重合体の結晶性を低下させるため、過酸化水素処理を行って、エチレンービニルアルコール共重合体変性物を合成し、この融点が下がった共重合体変性物を利用して、水性分散液を得る方法（特開平7-118471号）も提案されている。

【0009】この共重合体変性物を利用する方法は、高濃度でも低粘度であり、放置安定性も良好であるが、変性物合成の工程に、爆発性のある過酸化物を用いるこ

と、また、合成変性物の分離に遠心分離を行うなど操作が煩雑である。また、共重合体変性物を利用して、エチレンービニルアルコール共重合体そのものを分散させているものではないことなど、実用面ではなお幾らかの課題を含むものである。

【0010】また、高濃度での低粘度化を図る手段として、分子内および／または末端に親水性基を導入したエチレンービニルアルコール共重合体を分散安定剤として用いる水性分散液の調製方法がいくつか報告されている。例えば、エチレンービニルアルコール共重合体に対する分散剤として、エチレンービニルアルコール共重合体とイオン性基を含有する成分をブロック状またはグラフト状に結合したものをを用いる方法（特開平4-225032号）、分散剤として、エチレンービニルアルコール共重合体とポリエーテル成分をブロック状またはグラフト状に結合した複合型ポリマーを用いる方法（特開平6-16747号）などがある。これらエチレンービニルアルコール共重合体に親水性を付与した共重合体変性物を分散安定剤として添加する方法では、エチレンービニルアルコール共重合体部分を内在する分散安定剤の含有量をも含めると、高固形分で放置安定性の高い分散物が得られている。ただし、分散安定剤に用いる、種々のエチレンービニルアルコール共重合体変性物を別途合成する必要があり、その全調製操作は煩雑なものとなっている。なお、これらエチレンービニルアルコール共重合体変性物も含む水性分散液を用いる際、形成される皮膜中にエチレンービニルアルコール共重合体と混和して、エチレンービニルアルコール共重合体変性物も必然的に含まれる。その含有比率に応じて、形成される皮膜の特性にも何らかの影響を及ぼすものである。

【0011】上記のように今迄に提案されているエチレンービニルアルコール共重合体の水性分散液の調製方法の多くは、エチレンービニルアルコール共重合体の水ーアルコール混合溶液を出発原料として用いている。しかしながらその実用性を詳細に検討した結果、いずれの場合も実用的ではないと思われる。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】エチレンービニルアルコール共重合体の水性分散液が、放置安定性に優れ、水性分散液から得られる膜においても高いガスバリアー性を損なわないためには、水性分散液中の分散質微粒子の粒径が細かく、均一であることが望ましい。エチレンービニルアルコール共重合体の水ーアルコール混合溶液を出発原料とする場合において、析出する微粒子の粒径が最終製品である水性分散液中の微粒子の粒径を決定する最も重要な因子となる。それゆえ、混合溶液中から析出する微粒子の粒径を制御する方法の開発が望まれるものである。

【0013】本発明は、前記の課題を解決するもので、本発明の目的は、エチレンービニルアルコール共重合

10

20

30

40

50

の水-アルコール混合溶液中に、分散安定剤として容易に入手可能な薬剤・化合物を添加することにより、細かく、均一な分散質微粒子を析出させ、エチレン-ビニルアルコール共重合体の水性分散液を簡単に、高い収率で調製する方法を提供することにある。また、本発明は、前記の容易に入手可能な薬剤・化合物を分散安定剤に用いる調製方法によって得られる水性分散液として、放置安定性が高く、また、高濃度化した際にも、高粘度とならない、加工性、塗工性をも維持した、新たな構成のエチレン-ビニルアルコール共重合体の水性分散液の提供を、その最終的な目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記の課題を解決するため、分散安定剤に適する薬剤・化合物に必要な特性について考察を進め、分散安定剤は、水性溶媒と均一に混和するとともに、エチレン-ビニルアルコール共重合体に対しても、高い親和性を示し、その結晶性を低下させる作用を示す成分が適することを着想した。前記の条件に加えて、得られる水性分散液の放置安定性を高く保つためには、保管温度において、不均化を引き起こすことのない濃度を維持する特性をも有することが望ましいことを着想した。この着想に従って、以上の諸特性を有する化合物を、容易に入手可能な汎用性を持つ化合物から探索を進めた。その結果、エチレン-ビニルアルコール共重合体を水-アルコール混合溶媒を用いて、加熱して溶解させ、あらかじめ分散剤として界面活性剤を添加後、冷却することにより、析出する微粒子分散物が溶液中に安定に分散されることを見出し、実際に界面活性剤を水-アルコール溶液中にブレンドすることで、エチレン-ビニルアルコール共重合体の細かく、均一な微粒子が分散しうることを見出した。かかる知見に基づき、本発明者は、さらに鋭意研究を進め、分散安定剤として、界面活性剤を用いて調製したエチレン-ビニルアルコール共重合体の水性分散液は、長時間経過しても、分散粒子相互の凝集が生ずることなく、放置安定性に優れていることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0015】すなわち、本発明のエチレン-ビニルアルコール共重合体の水性分散液は、エチレン-ビニルアルコール共重合体を水-アルコール混合溶媒に加熱溶解し、前記溶液中に分散安定剤として界面活性剤を添加し、その後、冷却により析出したエチレン-ビニルアルコール共重合体微粒子を攪拌により水-アルコール混合溶媒中に分散し、得られた分散液から前記混合溶媒に含まれるアルコールを除去することによって得られる、主成分を水とする水性溶媒中にエチレン-ビニルアルコール共重合体微粒子を分散する水性分散液であることを特徴とするエチレン-ビニルアルコール共重合体の水性分散液である。

【0016】本発明のエチレン-ビニルアルコール共重

合体の水性分散液は、例えば、エチレン-ビニルアルコール共重合体の水-アルコール溶液中に分散安定剤として前記界面活性剤を添加する際、前記溶液中において、エチレン-ビニルアルコール共重合体100重量部当たりの前記界面活性剤の添加量を0.5~20重量部の範囲に選択すると好ましい。

【0017】本発明のエチレン-ビニルアルコール共重合体の水性分散液において、分散安定剤として添加する前記界面活性剤は、陰イオン界面活性剤であると好ましい。また、分散安定剤として添加する前記界面活性剤は、分子内にポリエチレンオキサイド構造を有するとより好ましい。

【0018】加えて、本発明のエチレン-ビニルアルコール共重合体水性分散液の調製方法は、分散質のエチレン-ビニルアルコール共重合体微粒子を主成分が水である水性溶媒中に、分散安定剤として添加する界面活性剤とともに分散してなるエチレン-ビニルアルコール共重合体水性分散液の調製に際して、エチレン-ビニルアルコール共重合体を水-アルコール混合溶媒を用いて、加熱して溶解させ、分散剤として界面活性剤を添加後、冷却してエチレン-ビニルアルコール共重合体の分散質微粒子を析出させたのち、攪拌により前記分散質微粒子を分散させ、次いで、前記混合溶媒に含まれるアルコールを減圧下留去することにより、分散液の溶媒を水性溶媒とすることを特徴とするエチレン-ビニルアルコール共重合体水性分散液の調製方法である。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明においては、分散質のエチレン-ビニルアルコール共重合体微粒子を水性溶媒中に分散する水性分散液であって、この微粒子は、その析出工程において、分散安定剤として、界面活性剤を添加して、水-アルコール混合溶媒を用いた溶液から微粒子として析出させることで調製されたものであることを、その特徴としている。

【0020】本発明において、微粒子析出工程において、分散安定剤として、エチレン-ビニルアルコール共重合体の水-アルコール溶液に予め添加する界面活性剤としては、陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、両性界面活性剤、ならびに非イオン性界面活性剤のいずれをも利用できる。例えば、アルカリ石ケン、金属石ケン、有機塩基石ケン、アルキル硫酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルスルフォコハク酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルスルホン酸塩、ポリカルボン酸型高分子界面活性剤などの陰イオン界面活性剤、アルキルアミン塩、アルキルアンモニウム塩、アルキルピリジニウム塩などの陽イオン界面活

10

20

30

40

50

性剤、アルキルペダイン、アルキル β -アラニンなどの両性界面活性剤、ポリビニルアルコール、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン高級アルコールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、多価アルコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン多価アルコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、ソルビタンモノ脂肪酸エステル、ソルビタンジ脂肪酸エステル、ソルビタントリ脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタンモノ脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタンジ脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタントリ脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン硬化ひまし油、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレン脂肪酸アミドなどの非イオン性界面活性剤が利用できる。

【0021】更には、上記の界面活性剤の中から、一種類もしくは二種類以上を使用することもできる。すなわち、陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、両性界面活性剤、ならびに非イオン性界面活性剤のいずれか一つを選択し、その界面活性剤の群に分類される二種類以上の化合物を併用することもできる。あるいは、陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、両性界面活性剤、ならびに非イオン性界面活性剤から、異なる界面活性剤の群に分類される二種類以上の化合物選択し、併用することもできる。

【0022】また、本発明の水性分散液を用いて形成する被覆膜を、医薬品、食品の包装用途に使用する際には、体内に摂取しても許容される界面活性剤を使用するとよい。例えば、アルギン酸プロピレングリコールエステル、グリセリン脂肪酸エステル、コンドロイチン硫酸ナトリウム、ショ糖脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステルなどの食品添加物、または高級アルコール硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレン高級アルコールエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、グリセロール脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステルなどの医薬、化粧品向けの界面活性剤を用いるとよい。これら食品添加物、医薬、化粧品向けの界面活性剤の中から一種類もしくは二種類以上を使用することができる。

【0023】以上のように様々な界面活性剤を使用することができるが、最終分散物の粘度安定性を考慮した場合、陰イオン界面活性剤を用いるのがより好ましい。また、主成分とする陰イオン界面活性剤に加え、副次的な成分として、他の陽イオン界面活性剤、両性界面活性剤、非イオン性界面活性剤をも併用する形態もより好ましいものとなる。

【0024】また得られる分散液の放置安定性を高める

ため、界面活性剤分子内に、水に対する親和性を有するオキシ基（エーテル酸素）を含むポリエチレンオキサイド構造を有する界面活性剤を用いることがより好ましい。この様な界面活性剤として、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルスルホン酸塩などの陰イオン界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン高級アルコールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン多価アルコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン硬化ひまし油、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレン脂肪酸アミドなどの非イオン性界面活性剤を挙げることができる。なお、主に添加するポリエチレンオキサイド構造を有する界面活性剤に加え、他の界面活性剤をも副次的に併用することもでき、やはりより好ましいものとなる。

【0025】特に、ポリエチレンオキサイド構造を有する陰イオン界面活性剤を使用するとさらに好ましい。また、陰イオン界面活性剤に加えて、ポリエチレンオキサイド構造を有する非イオン性界面活性剤を併用する形態も、同様にさらに好ましいものである。

【0026】分散剤としての界面活性剤の使用量は、微粒子の分散を均一・安定化させる機能を発揮でき、また、エチレンービニルアルコール共重合体被膜に混入した際に、そのガスバリア性や他の機械的性能を低下させない量とするとよい。界面活性剤の分子量（平均分子量）にもよるが、通常、エチレンービニルアルコール共重合体100重量部に対して、界面活性剤を0.5～20重量部、好ましくは1～10重量部、より好ましくは2～10重量部添加するとよい。

【0027】上記する本発明のエチレンービニルアルコール共重合体水性分散液は、次に記す方法により調製できる。具体的には、エチレンービニルアルコール共重合体を水-アルコール混合溶媒を用いて、加熱して溶解させ、分散剤として界面活性剤を添加後、冷却してエチレンービニルアルコール共重合体の分散質微粒子を析出させ、攪拌により前記分散質微粒子を分散させ、次いで、前記混合溶媒に含まれるアルコールを減圧下留去することにより、分散液の溶媒を水性溶媒とする方法である。この調製方法を用いることで、分散質のエチレンービニルアルコール共重合体微粒子を主成分が水である水性溶媒中に、分散安定剤として界面活性剤とともに分散してなる本発明のエチレンービニルアルコール共重合体水性分散液を再現性よく調製することができる。

【0028】本発明の水性分散液は、上記する分散安定剤として添加する界面活性剤に加えて、エチレンービニルアルコール共重合体の分散質微粒子に対して作用し

10

20

30

40

50

て、その表面の水の濡れ性を増す、各種エーテル構造を有する化合物を添加するとより好ましい。このエーテル構造を有する化合物は、分散質微粒子の析出後に添加することが好ましい。分散質微粒子の析出工程において添加されている界面活性剤の作用を損なわない限り、前記のエーテル構造を有する化合物を、析出工程を行う際、予め混合溶媒中に添加しておいてもよい。

【0029】本発明のエチレンービニルアルコール共重合体の水性分散液は、水ーアルコール溶液からエチレンービニルアルコール共重合体の分散質微粒子を析出させる際、水性溶媒中に分散安定剤として、予め界面活性剤を添加する組成をとることで、水性溶媒中に溶解させた共重合体が冷却により、互いに凝集することなく、微粒子として析出し、安定な分散液となる。さらに攪拌により得られた微粒子を均一に分散させたのち、水ーアルコール溶液に含まれるアルコールを除去することにより、放置安定性が向上した水性分散液となる。また、分散質微粒子の凝集が抑制されるため、エチレンービニルアルコール共重合体を高濃度化した際にも、凝集塊の形成に起因する液粘性の上昇をも防止できる。従って、放置安定性、加工性、塗工性に優れ、均一に分散した分散質微粒子の塗布膜から形成する薄いコーティング皮膜は緻密な構造となっており、エチレンービニルアルコール共重合体が本来有するガスバリア性などの諸物性が有効に達成できるものとなる。

【0030】以下に、本発明のエチレンービニルアルコール共重合体の水性分散液、その調製方法について、さらに具体的に説明する。

【0031】本発明のエチレンービニルアルコール共重合体の水性分散液は、主にガスバリア性被覆膜の形成に使用されるので、そのエチレンービニルアルコール共重合体の組成は、エチレン含量が20～50モル%、好ましくは20～45モル%のものをを用いるとよい。通常、このエチレンービニルアルコール共重合体は、エチレンー酢酸ビニル共重合体をケン化処理したものを利用する。主にガスバリア性被覆膜の用途では、エチレンービニルアルコール共重合体中、そのビニルアルコール部分である酢酸ビニルのケン化物の割合が90モル%以上、好ましくは95モル%以上の共重合体を用いる。

【0032】すなわち、エチレン含量が20モル%に満たないものでは、高温時における機械的安定性が不足し、結果として塗膜のガスバリア性が低下し、また、50モル%を超えると、ビニルアルコール部分に由来する塗膜のガスバリア性が低下する。また、エチレン含量が例えば20～45モル%であっても、酢酸ビニルのケン化度が90%に満たないと、ビニルアルコール部分の比率がやはり不足して、塗膜のガスバリア性が低下する。

【0033】まず、エチレンービニルアルコール共重合体の分散質微粒子を形成するため、加熱しつつ、水ーアルコール混合溶媒に所定量のエチレンービニルアルコー

ル共重合体を溶解する。エチレンービニルアルコール共重合体自体は、難水溶性であるので、溶解能を有し、また、水と均一に混合するアルコールを加えた混合溶媒を用いることで、共重合体の溶解性を高める。この溶液に界面活性剤を添加し、その後、冷却して液温を下げると、当然のことながら溶解度が下がり、過飽和な溶液となる。この時、過飽和度を十分に大きくすると、粒子が大きな結晶にまで成長せず、微粒子状の析出が自然発生的に液層全体に均一に生じる。この時、より細かい粒子が生成するために界面活性剤が働く。また、細かい粒子の生成にはエチレンービニルアルコール共重合体の濃度およびエチレン含量のみではなく、さらには、水ーアルコール混合溶媒中の水とアルコールとの比率も大きく影響する。用いる混合溶媒における水とアルコールの比率は、一般に1：9から7：3、好ましくは2：8から6：4とする。水の含量が70%を超えると、エチレンービニルアルコール共重合体の溶解性が低下して、十分な溶解量が達成できなくなる。逆に、水の含量が10%に満たないと、共重合体の溶解性が不必要に高くなり、冷却による溶解性の差異による、均一な形状・大きさの微粒子析出に適さない溶液となってしまう。特に、最終段階で、アルコールの留去の際、析出する共重合体量の比率が増すため、それは凝集を引き起こす要因ともなり好ましくない。

【0034】また、前記する好適な比率の混合溶媒を用いて、その初期溶液において、エチレンービニルアルコール共重合体の濃度は5～30%、好ましくは10～20%とするといよい。

【0035】共重合体の濃度が30%を超えると、加熱によっても、全量を混合溶媒中に溶解させることは困難となる。仮に、溶解したとしても、得られる溶液の安定性は乏しいものとなる。すなわち、冷却した際、過飽和になりすぎるため、均一な形状・大きさの共重合体微粒子を、液層中に制御して生成させることが困難になる。

【0036】一方、共重合体の濃度が5%に満たないと、冷却により、目的とする大きさの微粒子の析出を起こすに十分な過飽和状態を達成できなくなる。すなわち、過飽和状態からの同時発生的な微粒子状の析出ではなく、一旦形成され微粒子を核とした結晶化が進み、得られる粒子径は、分散質に不適当な大きなものとなる。また、そもそも、共重合体の総量が少なく、最終の水性分散液においては、含まれる微粒子状共重合体の高濃度化の達成は困難となる。

【0037】この時、エチレンービニルアルコール共重合体の濃度が高い溶液を用いて分散を行う場合は水の含量が多い方が好ましく、濃度が低い場合には水の含量が少ない方が好ましい。

【0038】また、先にも述べたように、エチレンービニルアルコール共重合体の組成は、エチレン含量が20～50モル%、好ましくは20～45モル%のものを

10

20

30

40

50

11

いるとよい。この時、エチレンービニルアルコール共重合体のエチレン含量の低い樹脂においては溶解に用いる混合溶媒中の水の含量が多い方が好ましく、一方、エチレン含量の高い樹脂では水の含量が少ない方が好ましい。

【0039】上記するエチレンービニルアルコール共重合体を加熱下、溶解する際、水ーアルコール混合溶媒に利用するアルコール類は、例えば、メタノール、エタノール、プロピルアルコール（1ープロパノール）、イソプロピルアルコール（2ープロパノール）、ブチルアルコール（1ーブタノール）、イソブチルアルコール（2ーブタノール）、secーブチルアルコール、tertーブチルアルコール、nーアミルアルコール（1ーペンタノール）などの一価の炭素数6を超えない鎖式アルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4ーブタンジオールなど炭素数6を超えない鎖式の二価アルコールなど、水と均一に混和する汎用のアルコール類から一種類、あるいは二種類以上を併用することができる。その後、混合溶媒中のアルコール類を、減圧下、留去する工程を設けるので、沸点が水に比べて低く、常温で液体であるものを用いるとよい。常温または低温においても、減圧留去が容易であり、また、入手が容易な、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールがより好ましいものである。

【0040】エチレンービニルアルコール共重合体を溶解する際、液の温度は50℃～120℃、好ましくは60℃～混合溶媒中のアルコール類の還流温度の範囲内に選択するとよい。仮に、水ーアルコール混合溶媒の還流温度以上で溶解を行う場合には、気相に、溶媒からアルコール類蒸散に抗する圧力を加える必要があるので、密閉された圧力容器中で行う。

【0041】加熱・溶解した後、エチレンービニルアルコール共重合体溶液に界面活性剤を添加する。分散安定剤として添加される、上述する界面活性剤の使用量は、分散液中のエチレンービニルアルコール共重合体の微粒子量、つまり、溶液中に溶解するエチレンービニルアルコール共重合体の量に応じて、選択される。また、最終的な水性分散液の液量、エチレンービニルアルコール共重合体の微粒子の含有率をも考慮して選択される。例えば、最終の水性分散液中におけるエチレンービニルアルコール共重合体の含有率を10～30%とする際には、エチレンービニルアルコール共重合体100重量部に対して、分散安定剤として添加される界面活性剤の総和を0.5～20重量部、好ましくは1～10重量部、より好ましくは、2～10重量部とするとよい。

【0042】エチレンービニルアルコール共重合体の微粒子を界面活性剤含有溶液から析出させる過程は、加熱溶液を冷却して、エチレンービニルアルコール共重合体の臨界溶解温度以下に液温を下げることにより達成される。本発明の水性分散液の調製に際しては、前記臨界溶

12

解温度は共重合体中のエチレン含量、溶液中に溶解させた共重合体の濃度、および溶液中の水の含量によって変化し、それに付随して、微粒子の析出を行う温度も選択する。冷却の前後で溶解度差が十分に大きくなるように、液の温度を選択するとよい。溶液中に加熱・溶解させる共重合体量を上述する好ましい範囲に選択し、概ね、30℃以下に冷却して、微粒子の析出を行うと好ましい。

【0043】冷却して析出させたエチレンービニルアルコール共重合体の微粒子は、液を攪拌することにより、均一に分散化させて、一旦、水ーアルコール混合溶媒を分散溶媒とする分散液とする。

【0044】このエチレンービニルアルコール共重合体微粒子を分散させる工程は、例えば、攪拌機のついた反応装置により行うことができる。攪拌の効率を上げ、より均一性の良好な分散液を速やかに得るために、ホモジナイザー、高速ミキサー、コロイドミル、高圧ジェット式乳化分散機、湿式アトライタなどの装置を使用することができる。

【0045】また、この攪拌時には、分散を容易にするため、水、アルコールなどの溶媒を更に添加すること、液量を増すこともできるが、最終製品の固形分含有率が目標値より低くならない程度の量を添加する。

【0046】さらに、分散をより安定化するため、補助的に他の分散安定剤、具体的には、前記する水ーアルコール混合溶液に容易に混合・溶解するエーテル化合物をも添加することができる。例えば、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソアミルエーテル（ジイソペンチルエーテル）、2, 2ージメトキシプロパン、1, 1, 3, 3ーテトラメトキシプロパン、シクロヘキサノンジメチルアセタール、ジビニルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソプロピルエーテル、ビニルプロピルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニル2ーエチルヘキシルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1, 3ージオキサン、1, 4ージオキサン、メチルtertーブチルエーテル、アニソール、ジベンジルエーテルなどの低沸点溶剤としても利用されるエーテル、環状エーテル類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエー

10

20

30

40

50

テル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジブチルエーテル、トリプロピレングリコール、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル、トリプロピレングリコールジエチルエーテル、トリプロピレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのポリグリコールやグリコールエーテル類、エチルグリシジルエーテル、メチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、2-メチルオクチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテルなどのグリシジルエーテル類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレングリコール-プロピレングリコール共重合体、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリエチレングリコールジメチルエーテルなどのポリエーテル類などが挙げられる。加えて、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、ビスフェノールA、ソルビトール、スクロース等のポリオールを核として、このポリオールにエチレングリコールまたはプロピレングリコールが結合した樹脂化合物なども挙げられる。前記の樹脂化合物は、核のポリオールに、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールに類する鎖が付加した構造であり、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールと類似する性質を示す。

【0047】なかでも、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレングリコール-プロピレングリコール共重合体、あるいは、ポリエチレングリコ

ール、ポリプロピレングリコールと類似する性質を示す、核のポリオールに、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールに類する鎖が付加した樹脂化合物は、本発明において、補助的に添加する他の分散安定剤として、より好適な化合物である。すなわち、これらポリグリコール化合物類は、水に対して均一に溶解し、また、後に混合溶媒中のアルコールを減圧留去する際にも、蒸散することがなく、所望の濃度に維持される利点をそなえている。

10 【0048】上述する補助的に添加する、その他の分散安定剤であるエーテル化合物の添加時期は、溶液を冷却して、エチレン-ビニルアルコール共重合体の微粒子を析出させた後に添加するのが好ましい。本発明において、主な分散安定剤として利用する界面活性剤の作用を損なわない限り、エチレン-ビニルアルコール共重合体を加熱して溶解する際、もしくは加熱溶液の冷却を行う前に添加することもできる。

20 【0049】この補助的に添加されるエーテル化合物の使用量は、分散液中のエチレン-ビニルアルコール共重合体の微粒子量に応じて、選択される。また、最終的な水性分散液の液量、エチレン-ビニルアルコール共重合体の微粒子の含有率を考慮して選択される。例えば、最終的水性分散液中におけるエチレン-ビニルアルコール共重合体の含有率を10~30%とする際には、エチレン-ビニルアルコール共重合体100重量部に対して、補助的な他の分散安定剤として添加するエーテル化合物の総和を、0.1~20重量部、好ましくは1~10重量部とするとよい。

30 【0050】さらに、析出した分散質微粒子を攪拌によって均一に分散させる際、予め加熱溶解時に添加した界面活性剤に加えて、更に各種の界面活性剤を再度、補助的に添加することもできる。この攪拌工程において、補助的に添加する界面活性剤は、前記の補助的な分散安定剤成分であるエーテル化合物と併せて用いることもできる。この補助的に添加する界面活性剤は、当初に添加した界面活性剤の作用を補足して、水性溶媒中において分散質微粒子に対する水への濡れ性を更に増し、その分散を一層容易にさせる機能を有する。従って、この補助的に添加する界面活性剤は、当初、エチレン-ビニルアルコール共重合体溶液に添加した界面活性剤と同様のもののなかから一種類もしくは二種類以上を使用するとより好ましい。

40 【0051】この補助的に添加する界面活性剤を含め、界面活性剤の使用量の総和は、最終製品の水性分散液を用いて作製されるエチレン-ビニルアルコール共重合体被膜に混入した際に、そのガスバリア性や他の機械的性能を低下させない量とするとよい。通常、エチレン-ビニルアルコール共重合体100重量部に対して、界面活性剤の使用量総和が、0.5~20重量部、好ましくは1~10重量部、より好ましくは2~10重量部となる

範囲に選択するとよい。

【0052】以上に述べた界面活性剤ならびに補助的な分散安定剤として添加するエーテル化合物とは異なり、分散の促進には本質的な関与を持たないが、本発明の水性分散液を塗布し、被膜形成する際に、利用される付加的な成分として、下記のものをも分散液に含有させることができる。

【0053】本発明のエチレンービニルアルコール共重合体の水性分散液には、塗布などにより被覆膜を形成する際、その被膜形成性の向上のため、造膜助剤を添加することもできる。エチレンービニルアルコール共重合体に対する造膜助剤として、水溶性を有するものが利用され、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンなどのグリコール類を使用することができる。

【0054】造膜助剤の使用量は、被膜形成を助け、また、得られる被覆膜のガスバリア性や他の機械的性能を低下させない量とする。通常、エチレンービニルアルコール共重合体100重量部に対して、上述するような造膜助剤を1〜100重量部、好ましくは1〜10重量部添加することができる。

【0055】この他に、分散液の塗工性および塗膜の性能を改善するために、例えば、塗膜の耐ブロッキング性を改善するための無機粉体、塗工性を改善するための各種ポリマーなどの各種添加剤を、主成分のエチレンービニルアルコール共重合体によるガスバリア性や他の機械的性能を低下させない程度添加することができる。

【0056】本発明の水性分散液は、水ーアルコール混合溶媒中に分散安定剤として、界面活性剤を添加後、冷却し、析出した分散質微粒子を攪拌により、均一に分散分布させ、一旦分散液とした後、この分散液に含まれる水ーアルコール混合溶媒中のアルコールを減圧下留去で除去して、最終的な水性分散液とされる。アルコールの減圧留去は、減圧度は0.1〜200mmHg、好ましくは1〜100mmHgにて行う。この減圧留去の際、液の温度は0〜50℃、好ましくは5〜40℃の範囲に選択する。その際、減圧留去時の液温度を微粒子析出時の液温よりも高くすることもできる。なお、0℃（氷点）より低いと、アルコールの留去に従って、溶液の流動性が低下し、均一な水性分散物が得られないことが多くなる。逆に、50℃を超すと、水ーアルコール混合溶媒中に溶解しているエチレンービニルアルコール共重合体の量が多くなりすぎる。その結果、アルコールの留去に従って、共重合体が徐々に析出して微粒子同士の付着を引き起こしたり、微粒子を核として徐々に析出しその粒径を大きくしたり、あるいは、分散液がゲル化する可能性もある。従って、このような不具合の発生を避けるため、減圧留去の際、液の温度を上記した範囲に選択するとよい。水ーアルコール混合溶媒からアルコールを完全に除去すると最も望ましい水性分散液とはなるが、理

論上、混合溶媒からアルコールの完全な除去は不可能であり、大半のアルコールが除去された時点で減圧留去を終了する。また、アルコールの残存量が、塗布の際、その作業環境の悪化を引き起こさない範囲であれば、さらに、経済性の観点でも、少量残量してもよい。

【0057】本発明のエチレンービニルアルコール共重合体の水性分散液は、上記する調製方法を採用することで、最終的水性分散液において、エチレンービニルアルコール共重合体を約5重量%から50重量%、好ましくは10重量%から40重量%の範囲で含有することができる。

【0058】

【実施例】以下に、本発明を実施例によって具体的に説明する。なお、以下に本発明の具体例として示す実施例は、本発明における最良の実施形態の一例ではあるものの、本発明は、これらの具体例に限定されるものではない。

【0059】（実施例1）エチレン含量29モル%、ケン化度99.5モル%、重合度1000のエチレンービニルアルコール共重合体10重量部に、水ーアルコール比率1:1の混合溶媒となる水45重量部、イソプロピルアルコール45重量部を加える。そして、80℃に加熱攪拌して、約10%濃度のエチレンービニルアルコール共重合体の水ーイソプロピルアルコール溶液を調製する。この加熱溶液に、界面活性剤ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウムの10%水ーイソプロピルアルコール（1:1）溶液5重量部（ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウムとして0.5重量部）を添加する。この溶液を5℃に冷却し、温度を5℃に保持しながら24時間静置することにより、エチレンービニルアルコール共重合体の微粒子を析出させ、初期分散液とする。得られた初期分散液を25℃とした後、激しく攪拌を行いながら、5%ポリエチレングリコール（分子量1,000）水ーイソプロピルアルコール（1:1）溶液10重量部（ポリエチレングリコールとして0.5重量部）を加え、微粒子を均一に分散させる。

【0060】次いで、この分散液を攪拌しながら、減圧下、30℃にて溶媒中のイソプロピルアルコールの留去を行った。イソプロピルアルコールの留去過程でも分散した微粒子の凝集は認められず、最終的に、平均粒径0.9μm、固形分濃度18%のエチレンービニルアルコール共重合体の水性分散液を得た。

【0061】また、この水性分散液は、40℃、7日間の放置安定性試験において、その微粒子の凝集は認められなかった。従って、実用上の要請を満たす放置安定性と判断される。

【0062】二軸延伸ポリプロピレンフィルム（厚さ20μm）上に、上述する調製方法で作製した水性分散液を用いて、厚さ3μmとなる様にコーティングし、12

0℃にて5分間加熱乾燥処理を行った。このエチレンービニルアルコール共重合体被膜をコーティングしたフィルムは、以下の実施例7に示すように、良好な酸素ガスバリアー性を示す。

【0063】(実施例2) エチレン含量44モル%、ケン化度99.5モル%、重合度1000のエチレンービニルアルコール共重合体10重量部に、水ーアルコール比率1:2の混合溶媒となる水30重量部、イソプロピルアルコール60重量部を加える。そして、80℃に加熱攪拌して、約10%濃度のエチレンービニルアルコール共重合体の水ーイソプロピルアルコール溶液を調製する。この加熱溶液に、界面活性剤ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウムの10%水ーイソプロピルアルコール(1:1)溶液5重量部(ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウムとして0.5重量部)を添加する。この溶液を20℃に冷却し、温度を20℃に保持しながら、24時間放置することにより、エチレンービニルアルコール共重合体の微粒子を析出させ、初期分散液とする。この初期分散液を25℃とした後、激しく攪拌を行いながら、5%ポリエチレングリコール(分子量1,000)水ーイソプロピルアルコール(1:1)溶液10重量部(ポリエチレングリコールとして0.5重量部)を加える。さらに水15重量部を滴下しつつ、攪拌を行い、微粒子を均一に分散させる。

【0064】次いで、この分散液を攪拌しながら、減圧下、30℃にて溶媒中のイソプロピルアルコールの留去を行った。イソプロピルアルコールの留去過程でも分散した微粒子の凝集は認められず、最終的に、平均粒径0.6 μ m、固形分濃度18%のエチレンービニルアルコール共重合体の水性分散液を得た。

【0065】また、この水性分散液は、40℃、7日間の放置安定性試験において、その微粒子の凝集は認められなかった。従って、実用上の要請を満たす放置安定性と判断される。

【0066】二軸延伸ポリプロピレンフィルム(厚さ20 μ m)上に、上述する調製方法で作製した水性分散液を用いて、厚さ3 μ mとなる様にコーティングし、120℃にて5分間加熱乾燥処理を行った。このエチレンービニルアルコール共重合体被膜をコーティングしたフィルムは、以下の実施例7に示すように、良好な酸素ガスバリアー性を示す。

【0067】(実施例3) エチレン含量44モル%、ケン化度99.5モル%、重合度1000のエチレンービニルアルコール共重合体10重量部に、水ーアルコール比率1:2の混合溶媒となる水30重量部、イソプロピルアルコール60重量部を加える。そして、80℃に加熱攪拌して、約10%濃度のエチレンービニルアルコール共重合体の水ーイソプロピルアルコール溶液を調製する。この加熱溶液に、界面活性剤ポリオキシエチレンラ

ウリルエーテルの10%水ーイソプロピルアルコール(1:1)溶液5重量部(ポリオキシエチレンラウリルエーテルとして0.5重量部)を添加する。この溶液を20℃に冷却し、温度を20℃に保持しながら、24時間放置することにより、エチレンービニルアルコール共重合体の微粒子を析出させ、初期分散液とする。この初期分散液を25℃とした後、激しく攪拌を行いながら、水15重量部を滴下し、微粒子を均一に分散させる。

【0068】次いで、この分散液を攪拌しながら、減圧下、30℃にて溶媒中のイソプロピルアルコールの留去を行った。イソプロピルアルコールの留去過程でも分散した微粒子の凝集は認められず、最終的に、平均粒径1.1 μ m、固形分濃度19%のエチレンービニルアルコール共重合体の水性分散液を得た。

【0069】また、この水性分散液は、40℃、7日間の放置安定性試験において、その微粒子の凝集は認められなかった。従って、実用上の要請を満たす放置安定性と判断される。

【0070】二軸延伸ポリプロピレンフィルム(厚さ20 μ m)上に、上述する調製方法で作製した水性分散液を用いて、厚さ3 μ mとなる様にコーティングし、120℃にて5分間加熱乾燥処理を行った。このエチレンービニルアルコール共重合体被膜をコーティングしたフィルムは、以下の実施例7に示すように、良好な酸素ガスバリアー性を示す。

【0071】(実施例4) エチレン含量44モル%、ケン化度99.5モル%、重合度1000のエチレンービニルアルコール共重合体10重量部に、水ーアルコール比率1:2の混合溶媒となる水30重量部、イソプロピルアルコール60重量部を加える。そして、80℃に加熱攪拌して、約10%濃度のエチレンービニルアルコール共重合体の水ーイソプロピルアルコール溶液を調製する。この加熱溶液に、界面活性剤ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの10%水ーイソプロピルアルコール(1:1)溶液5重量部(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムとして0.5重量部)を添加する。この溶液を20℃に冷却し、温度を20℃に保持しながら24時間放置することにより、エチレンービニルアルコール共重合体の微粒子を析出させ、初期分散液とする。この初期分散液を25℃とした後、激しく攪拌を行いながら、水15重量部を滴下し、微粒子を均一に分散させる。

【0072】次いで、この分散液を攪拌しながら、減圧下、30℃にて溶媒中のイソプロピルアルコールの留去を行った。イソプロピルアルコールの留去過程でも分散した微粒子の凝集は認められず、最終的に、平均粒径0.7 μ m、固形分濃度19%のエチレンービニルアルコール共重合体の水性分散液を得た。

【0073】また、この水性分散液は、40℃、7日間の放置安定性試験において、その微粒子の凝集は認めら

10

20

30

40

50

れなかった。従って、実用上の要請を満たす放置安定性と判断される。

【0074】二軸延伸ポリプロピレンフィルム（厚さ20 μ m）上に、上述する調製方法で作製した水性分散液を用いて、厚さ3 μ mとなる様にコーティングし、120℃にて5分間加熱乾燥処理を行った。このエチレンービニルアルコール共重合体被膜をコーティングしたフィルムは、以下の実施例7に示すように、良好な酸素ガスバリアー性を示す。

【0075】（実施例5）エチレン含量44モル％、ケン化度99.5モル％、重合度1000のエチレンービニルアルコール共重合体15重量部に、水-アルコール比率6：11の混合溶媒となる水30重量部、イソプロピルアルコール55重量部を加える。そして、80℃に加熱攪拌して、約15％濃度のエチレンービニルアルコール共重合体の水-イソプロピルアルコール溶液を調製する。この加熱溶液に、界面活性剤ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウムの10％水-イソプロピルアルコール（1：1）溶液5重量部（ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウムとして0.5重量部）を添加する。この溶液を20℃に冷却し、温度を20℃に保持しながら24時間放置することにより、エチレンービニルアルコール共重合体の微粒子を析出させ、初期分散液とする。この初期分散液を25℃とした後、激しく攪拌を行いながら、5％ポリエチレングリコール（分子量1,000）水-イソプロピルアルコール（1：1）溶液10重量部（ポリエチレングリコールとして0.5重量部）を加える。さらに水12重量部を滴下しつつ、攪拌を行い、微粒子を均一に分散させる。

【0076】次いで、この分散液を攪拌しながら、減圧下、30℃にて溶媒中のイソプロピルアルコールの留去を行った。イソプロピルアルコールの留去過程でも分散した微粒子の凝集は認められず、最終的に、平均粒径0.9 μ m、固形分濃度25％のエチレンービニルアルコール共重合体の水性分散液を得た。

【0077】また、この水性分散液は、40℃、7日間の放置安定性試験において、その微粒子の凝集は認められなかった。従って、実用上の要請を満たす放置安定性と判断される。

【0078】二軸延伸ポリプロピレンフィルム（厚さ20 μ m）上に、上述する調製方法で作製した水性分散液を用いて、厚さ3 μ mとなる様にコーティングし、120℃にて5分間加熱乾燥処理を行った。このエチレンービニルアルコール共重合体被膜をコーティングしたフィルムは、以下の実施例7に示すように、良好な酸素ガスバリアー性を示す。

【0079】（実施例6）エチレン含量44モル％、ケン化度99.5モル％、重合度1000のエチレンービニルアルコール共重合体10重量部に、水-アルコール比率1：3の混合溶媒となる水22.5重量部、イソプ

ロピルアルコール67.5重量部を加える。そして、80℃に加熱攪拌して、約10％濃度のエチレンービニルアルコール共重合体の水-イソプロピルアルコール溶液を調製する。この加熱溶液に、界面活性剤ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウムの10％水-イソプロピルアルコール（1：1）溶液5重量部（ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウムとして0.5重量部）を添加する。この溶液を20℃に冷却し、温度を20℃に保持しながら24時間放置することにより、エチレンービニルアルコール共重合体の微粒子を析出させ、初期分散液とする。この初期分散液を25℃とした後、激しく攪拌を行いながら、補足的に添加する界面活性剤成分として、20％エチレンーアクリル酸共重合樹脂ナトリウム塩（アクリル酸含量20重量％）水溶液5重量部（エチレンーアクリル酸共重合樹脂ナトリウム塩として1重量部）を加える。さらに水15重量部を滴下しつつ、攪拌を行い、微粒子を均一に分散させる。

【0080】次いで、この分散液を攪拌しながら、減圧下、30℃にて溶媒中のイソプロピルアルコールの留去を行った。イソプロピルアルコールの留去過程でも分散した微粒子の凝集は認められず、最終的に、平均粒径0.6 μ m、固形分濃度21％のエチレンービニルアルコール共重合体の水性分散液を得た。

【0081】また、この水性分散液は、40℃、7日間の放置安定性試験において、その微粒子の凝集は認められなかった。従って、実用上の要請を満たす放置安定性と判断される。

【0082】二軸延伸ポリプロピレンフィルム（厚さ20 μ m）上に、上述する調製方法で作製した水性分散液を用いて、厚さ3 μ mとなる様にコーティングし、120℃にて5分間加熱乾燥処理を行った。このエチレンービニルアルコール共重合体被膜をコーティングしたフィルムは、以下の実施例7に示すように、良好な酸素ガスバリアー性を示す。

【0083】（実施例7）実施例1～6に記載する調製条件で得られる水性分散液を用いて、二軸延伸ポリプロピレンフィルム（厚さ20 μ m）上に、厚さ5 μ mとなる様にコーティングし、120℃にて5分間加熱乾燥処理を行った。コーティング膜を形成したフィルムについて、その酸素ガスバリアー性を検証するため、酸素透過度を評価した。温度20℃、湿度65RHの条件における酸素透過度は、実施例1～6で得られる水性分散液のいずれについても、10cc/m²・day・atm以下に納まっている。また、水洗分散液を7日間放置した後においても、得られるコーティング膜の酸素透過度は、測定値バラツキの範囲内で変化は見られない。

【0084】（比較例1）エチレン含量44モル％、ケン化度99.5モル％、重合度1000のエチレンービニルアルコール共重合体10重量部に、水-アルコール

10

20

30

40

50

21

比率1:2の混合溶媒となる水30重量部、イソプロピルアルコール60重量部を加える。そして、80℃に加熱攪拌して、約10%濃度のエチレンービニルアルコール共重合体の水ーイソプロピルアルコール溶液を調製する。この加熱溶液を20℃に冷却し、温度を20℃に保持しながら24時間放置することにより、エチレンービニルアルコール共重合体の微粒子を析出させ、初期分散液とする。この初期分散液を25℃とした後、激しく攪拌を行いながら、界面活性剤ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの10%水ーイソプロピルアルコール

(1:1)溶液5重量部(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムとして0.5重量部)を加える。さらに水15重量部を滴下しつつ、攪拌を行い、微粒子を均一に分散させる。

【0085】次いで、この分散液を攪拌しながら、減圧下、30℃にて溶媒中のイソプロピルアルコールの留去を行った。イソプロピルアルコールの留去過程でも分散した微粒子の凝集は認められず、最終的に、平均粒径2.2μm、固形分濃度19%のエチレンービニルアルコール共重合体の水性分散液を得た。

【0086】しかしながら、界面活性剤を微粒子の析出後に添加した、この水性分散液では、40℃、7日間の放置安定性試験において、微粒子が凝集し、沈降するのが認められた。すなわち、同じ界面活性剤を用いた実施例4ほど優れた放置安定性を有するものではないと判定される。

22

【0087】二軸延伸ポリプロピレンフィルム(厚さ20μm)上に、上述する調製方法で作製した水性分散液を用いて、厚さ3μmとなる様にコーティングし、120℃にて5分間加熱乾燥処理を行った。このエチレンービニルアルコール共重合体被膜をコーティングしたフィルムは、上述する実施例の水性分散液を用いた場合に比べ、その酸素ガスバリアー性が劣っていた。

【0088】

【発明の効果】本発明のエチレンービニルアルコール共重合体の水性分散液は、分散安定剤として、予め界面活性剤を添加して、分散質微粒子の析出を行ったのち、分散をおこなっているため、分散質微粒子の凝集が抑制され、放置安定性が高い水性分散液となっている。また、その調製方法は、水ーアルコール混合溶媒中にエチレンービニルアルコール共重合体を加熱溶解し、分散安定剤として界面活性剤を添加し、その後冷却して、粒子径の均一な分散質微粒子を析出・形成し、次いで、分散質微粒子の攪拌・分散をおこない、最後に、用いている水ーアルコール混合溶媒中のアルコールを減圧留去する工程をとるので、所望の組成の水性分散液を再現性よく、また煩雑な工程に拠らず効率的に調製することができる。更に、本発明において分散安定剤として利用する界面活性剤は、一般に広く利用される容易に入手可能な化合物であり、それに伴い、水性分散液の調製コスト自体も、相対的に抑える利点をも有する。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F070 AA13 AA26 AC12 AC36 AC84
AE14 CA18 CB01
4J002 BB221 BE031 CH052 DE027
EG026 EH046 EN026 EV186
EV256 EW046 FD312 FD316
GH00 HA04

DERWENT-ACC-NO: 2002-045085**DERWENT-WEEK:** 200206*COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD*

TITLE: Aqueous dispersion of ethylene-vinyl alcohol copolymer, is obtained by dispersing copolymer microparticles formed by cooling, copolymer in mixed solvent after adding surfactant

INVENTOR: HATA N; OSAKO T**PATENT-ASSIGNEE:** HARIMA KASEI KK[HARM]**PRIORITY-DATA:** 2000JP-084451 (March 24, 2000)**PATENT-FAMILY:**

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
JP 2001270946 A	October 2, 2001	JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP2001270946A	N/A	2000JP-084451	March 24, 2000

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC DATE
CIPP	C08J3/03 20060101
CIPS	C08J3/075 20060101
CIPS	C08L29/04 20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 2001270946 A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - Aqueous emulsion of ethylene-vinyl alcohol copolymer (EVC) is obtained by thermally dissolving EVC in mixed solvent of water-alcohol, adding surfactant as dispersion stabilizer to the resulting solution, precipitating EVC microparticles by cooling the solution, dispersing precipitated EVC microparticles by stirring, and removing alcohol from solution.

DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for aqueous dispersion of ethylene-vinyl alcohol copolymer preparation. After dispersing microparticles of ethylene-vinyl copolymer formed by cooling mixed solvent containing ethylene-vinyl copolymer and surfactant, alcohol is removed from the solution by distillation under reduced pressure.

USE - As coating for packaging material used for packing food, pharmaceutical and electronic component; plastic; metal; and timber.

ADVANTAGE - The dispersoid microparticles are precipitated and then dispersed, hence aggregation of microparticles are suppressed. The preparation method is inexpensive and enables efficient

preparation of aqueous dispersion having desired composition in high yield by simple process. The surfactant used as dispersion stabilizer is easy to handle.

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

ORGANIC CHEMISTRY

Preferred Amounts: The amount of surfactant added per 100 weight parts of ethylene-vinyl alcohol copolymer is 0.5-20 weight parts. **Preferred Surfactant:** The surfactant is anionic surfactant, having polyethylene oxide structure in molecule.

(In weight parts) Ethylene-vinyl alcohol copolymer (10) (having ethylene content of 29 mol%, saponification degree of 99.5 mol%, polymerization degree of 1000) was added to mixed solvent comprising water (45) and isopropyl alcohol (45). The solution was heated to 80degreesC and stirred. Subsequently 10% water-isopropyl alcohol solution of polyoxy ethylene alkyl ether sodium sulfate (5) was added to water-isopropyl alcohol solution of ethylene-vinyl alcohol copolymer. The resulting solution was cooled to 5degreesC and microparticles of ethylene-vinyl alcohol copolymer were precipitated. The solution was stirred vigorously and dispersion liquid (A) was obtained. The dispersion liquid (A) was added with 5% water-isopropyl alcohol solution of polyethylene glycol (10) at 25degreesC and microparticles were uniformly dispersed. The dispersion liquid was vigorously stirred and isopropyl alcohol present in solvent was distilled at 30degreesC under reduced pressure. The dispersion was found to be free from microparticle aggregates. The aqueous

dispersion of ethylene-vinyl alcohol copolymer was found to contain ethylene-vinyl alcohol copolymer particles of mean particle diameter 0.9 μm , and solid content of 18%. The aqueous dispersion was left aside for a week at 40degreesC and evaluated for aggregates. The dispersion was found to be absolutely free from microparticles aggregates and hence excel in preservability.

TITLE-TERMS: AQUEOUS DISPERSE ETHYLENE VINYL
ALCOHOL COPOLYMER OBTAIN
MICROPARTICLES FORMING COOLING MIX
SOLVENT AFTER ADD SURFACTANT

DERWENT-CLASS: A14 A17 A82

CPI-CODES: A07-B03; A08-S06; A10-E09B1; A12-P01;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING: Polymer Index [1.1]
018 ; P1332 P1694;
S9999 S1014*R;

Polymer Index [1.2]
018 ; ND04; Q9999
Q8366*R; Q9999
Q7114*R; N9999 N6439;
B9999 B5094 B4977
B4740; N9999 N6848
N6655; B9999 B5209
B5185 B4740;

Polymer Index [1.3]
018 ; G2335 D00 F20 H*
O* 6A R01740 3; D01
D11 D10 D50 D83 F27
F26 R00271 33; A999
A475;

Polymer Index [1.4]
018 ; D01 D11 D10 D95
F34 D61*R F62 Na 1A;
K9632 K9621; A999
A624*R A566;

Polymer Index [1.5]
018 ; D01 D11 D10 D95
F28 F26 F34; A999
A624*R A566;

Polymer Index [2.1]
018 ; D61*R Na 1A F60;
G1558 D01 D23 D22 D31
D42 D50 D73 D82 F47
R00351 444; A999 A782;
A999 A624*R A566;
K9632 K9621; P0975*R
P0964 F34 D01 D10;

Polymer Index [2.2]
018 ; G1558 D01 D23
D22 D31 D42 D50 D73
D82 F47 R00351 444;
P8004 P0975 P0964 D01
D10 D11 D50 D82 F34;
A999 A624*R A566; A999
A782;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 2002-013000